

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

4 23

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11238515 A**

(43) Date of publication of application: **31.08.99**

(51) Int. Cl.
H01M 4/66
H01M 4/02
H01M 10/40

(21) Application number: **10038574**

(22) Date of filing: **20.02.98**

(71) Applicant: **KAO CORP**

(72) Inventor: **KUSAKABE TETSUYA**

(54) **NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS
SYSTEM SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light-weight negative electrode for a nonaqueous system secondary battery.

SOLUTION: A negative electrode used in a nonaqueous system secondary battery having a positive electrode and a negative electrode, both containing an active material

capable of inserting and releasing lithium ions, is constituted with a current collector having a conductive film made of a metal selected from a copper group and a platinum group and a carrier film made of a high polymer film, and a negative electrode material layer laminated on the current collector. Furthermore, the thickness of the conductive film and the carrier film is limited to 0.05-10 μm and 0.5-100 μm respectively.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 2 3 8 5 1 5

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 8 月 3 1 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01M 4/66			H01M 4/66	A
4/02			4/02	D
10/40			10/40	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平 1 0 - 3 8 5 7 4	(71) 出願人	0 0 0 0 0 9 1 8 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1 0 号
(22) 出願日	平成 1 0 年 (1 9 9 8) 2 月 2 0 日	(72) 発明者	日下部 鉄也 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株 式会社研究所内
		(74) 代理人	弁理士 青山 葆 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池用負極

(57) 【要約】

【課題】 軽量な非水系二次電池用負極を提供する。
【解決手段】 リチウムイオンを挿入放出可能な活物質を含む正極及び負極を有する非水系二次電池に用いられる負極において、銅族及び白金族から選ばれた金属からなる導電膜部と、高分子膜からなる支持体膜部とを備えた集電体と上記集電体に積層された負極材層とから負極を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムイオンを挿入放出可能な活物質を含む正極及び負極を有する非水系二次電池に用いられる負極であって、銅族及び白金族から選ばれた金属からなる導電膜部と、高分子膜からなる支持体膜部とを備えた集電体と該集電体に積層された負極材層とからなることを特徴とする非水系二次電池用負極。

【請求項 2】 上記導電膜部と上記支持体膜部の厚さがそれぞれ $0.05\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 10 つに記載の非水系二次電池用負極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、軽量の非水系二次電池負極に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、高エネルギー密度の期待できる非水系二次電池の研究開発が活発になされ、たとえば、リチウムイオンの挿入放出が可能な活物質を正極及び負極 20 に有するリチウムイオン二次電池が、小型軽量が要求される携帯電話やノートパソコン等の電源として広く使用されるようになっていく。

【0003】 ここで、リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、例えば遷移金属の酸化物、負極活物質としては焼成炭素質材料が用いられ、これら正極活物質又は負極活物質にアセチレンブラックやグラファイト等の導電性カーボンや結着剤などを加えたものを有機溶剤に分散させペースト状調剤を調製し、これを集電体となる金属箔に塗布し正極材層又は負極材層を形成し、乾燥させて有機溶剤を除去して正極又は負極が作製される。さらに正極と負極が、間にセパレータを介して巻合された後、円筒形あるいは角形の電池容器に上記巻合された素電池体が挿入され、電解液注入後、容器が封口されることにより電池が製造される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上述の方法により製造される電池において、素電池体は、電池全体の重量の半分近くを占めるため、電池の軽量化のためには素電池体を軽量化する必要がある。素電池体は上述のように、金属部材として金属箔からなる集電体を含むため、素電池 40 体の軽量化のためには集電体の軽量化が必要とされる。たとえば、正極の集電体には、耐電圧が高く、軽量のアルミニウム箔を用いることが特公平 4-52592 に開示されている。一方、負極には、従来、銅や貴金属等の正極の集電体に比べ比重の大きい金属の箔が用いられている。したがって、負極の集電体を軽量化できれば、負極が軽量化されるため、電池もより軽量化されることが期待できる。しかしながら、軽量化のため、負極集電体の金属箔を薄くすると集電体の機械強度が低下し、上記素電池体を製造する際、素電池体の破断や歪みなどが生じ 50

易くなる、また電池の機械強度が低下するという問題があり、電池の軽量化と電池への機械強度付与の両者を満たすことは困難であった。

【0005】 そこで本発明は、軽量化され、機械強度が付与された非水系二次電池用負極を提供することを目的とした。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、導電膜部と高分子膜からなる支持体膜部を有する負極集電体を用いて電池を構成すると、負極が軽量化されるとともに、機械強度が向上することに着目されてなされたもので、本発明は、リチウムイオンを挿入放出可能な活物質を含む正極及び負極を有する非水系二次電池に用いられる負極であって、銅族及び白金族から選ばれた金属からなる導電膜部と、高分子膜からなる支持体膜部とを備えた集電体と該集電体に積層された負極材層とからなることを特徴とする非水系二次電池用負極にある。

【0007】 上記集電体を、導電膜部と支持体膜部からなる構成とし、さらに支持体膜部を高分子膜部からなる構成とすることにより、導電膜部を薄くすることができるため負極を軽量化できる。また高分子膜が可撓性を有するため、折曲げや引張り等の変形に耐えうる機械強度を負極そして電池に付与することができる。

【0008】 また、上記導電膜部を上記高分子膜の片面又は両面に蒸着法又はスパッタリング法により積層することが望ましい。蒸着法又はスパッタリング法を用いることにより、薄膜の導電膜部を形成できるため、集電体が軽量化できる。

【0009】 また、上記導電膜部に金属箔を用い、金属箔を高分子膜の片面又は両面に圧着して積層しても良い。金属箔に高分子膜は容易に圧着でき、また金属箔の高い導電性により、高い集電効果が得られる。

【0010】 また、上記導電膜部と上記支持体膜部の厚さがそれぞれ $0.05\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であることが望ましい。導電膜部と支持体部の厚さが上記範囲にあれば、軽量化できるとともに機械強度が向上し、さらに高い導電性が得られる。

【0011】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の非水系二次電池用負極の集電体の導電膜部に用いる金属は、銅、金、銀、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金等から選ばれたいずれの金属を用いても良く、二種以上を用いても良いが、銅を用いることが望ましい。

【0012】 本発明の非水系二次電池用負極の集電体に用いる高分子膜は、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ナイロン等のフィルムを用いることができ、高分子膜の厚さは $0.5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ である。

【0013】 本発明の非水系二次電池用負極に用いる集

電体の望ましい製造方法としては、高分子膜からなる支持体膜の片面又は両面に蒸着法又はスパッタリング法を用いて、導電膜部を積層する方法であり、導電膜部の厚さは $0.05 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ である。

【0014】本発明の非水系二次電池用負極に用いる集電体の導電膜部には、金属箔を用いても良く、金属箔を高分子膜に圧着して積層し、集電体を製造する。金属箔の厚さは、 $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ が望ましい。

【0015】本発明の非水系二次電池用負極の負極活物質としては、黒鉛、焼成炭素質材料、ケイ素及びケイ素化合物等公知のいずれの材料を用いても良い。

【0016】本発明の非水系二次電池用負極は、以下の方法により製造される。負極活物質に結着剤と導電性カーボンと溶媒を加えて混練し、混練して得たペーストを集電体の導電性膜部の表面に塗布後、乾燥により溶媒を除去して負極とする。

【0017】また、本発明の非水系二次電池用負極を用いて、非水系二次電池を構成する場合、正極活物質として用いられる正極材料は、従来公知の何れの材料も使用でき、例えば、 Li x Co O_2 、 Li x Ni O_2 、 Mn O_2 、 Li Mn O_2 、 $\text{Li x Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li x Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 Ti S_2 等が挙げられる。

【0018】また、本発明の非水系二次電池用負極を用いて、非水系二次電池を構成する場合、使用される非水電解質は、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた非水電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させた高分子固体電解質を用いることができる。非水電解液は、有機溶媒と電解質とを適宜組み合わせることで調製されるが、これら有機溶媒や電解質はこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンメチルフォルメイト、ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソフラン、4-メチル-1, 3-ジオキソフラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1, 2-ジクロロエタン、4-メチル-2-ペンタノン、1, 4-ジオキサン、アニソール、ジグライム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等である。これらの溶媒はその1種を単独で使用することもできるし、2種以上を併用することもできる。電解質としては、例えば Li Cl O_4 、 Li A s F_6 、 Li P F_6 、 Li B F_4 、 $\text{Li B (C}_6\text{H}_5)_4$ 、 Li Cl 、 Li Br 、 Li I 、 $\text{Li CH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li CF}_3\text{SO}_3$ 、 Li A l Cl_4 等が挙げられ、これらの1種を単独で使

用することもできるし、2種以上を併用することもできる。

【0019】上記高分子固体電解質は、上記の電解質から選ばれる電解質を以下に示す高分子に固溶させたものを用いることができる。例えば、ポリエチレンオキサイドやポリプロピレンオキサイドのようなポリエーテル鎖を有する高分子、ポリエチレンサクシネート、ポリ-カプロラクタムのようなポリエステル鎖を有する高分子、ポリエチレンイミンのようなポリアミン鎖を有する高分子、ポリアルキレンスルフィドのようなポリスルフィド鎖を有する高分子が挙げられる。また、高分子固体電解質として、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレンオキサイド等の高分子に上記非水電解液を保持させ上記高分子を可塑化させたものを用いることもできる。

【0020】また、本発明の非水系二次電池用負極を用いて、非水系二次電池を構成する場合、セパレータとしては、多孔性ポリエチレン等の多孔性絶縁シートを用いることができる。

【0021】また、本発明の非水系二次電池用負極を用いて構成される非水系二次電池は、正極と負極が間にセパレータを介して巻合されても良いし、積層されても良い。巻合されたあるいは積層された素電池体は、円筒形あるいは角形の電池容器に収納され、電解液注入後、容器が封口されることにより電池が製造される。高分子固体電解質を非水電解質として用いる場合においては、セパレータが不要となり、高分子固体電解質を介して正極と負極が積層あるいは巻合される。

【0022】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

【0023】

【実施例1】真空蒸着装置を用いて幅 50 mm 、長さ 480 mm 、厚さ $18 \mu\text{m}$ のポリエチレン膜の両面に銅を蒸着し、両面に厚さ $1 \mu\text{m}$ の銅層を有する負極集電体を作製した。

【0024】平均粒径 $7 \mu\text{m}$ の天然炭素粉末 100 g にポリフッ化ビニリデン (PVDF) 10 g 、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を加えてペーストを作製し、これを幅 50 mm 、長さ 520 mm 、厚さ $20 \mu\text{m}$ の上記負極集電体 (重量 0.86 g) の両面に塗布し、乾燥後、カレンダープレス加工を施して、厚さ $90 \mu\text{m}$ 、密度 1.2 の負極材層を含む負極を得た。負極の総重量は 7.02 g であった。

【0025】コバルト酸リチウム 88 g に対してアセチレンブラック 6 g 、PVDF 6 g に NMP を加えてペーストを作製し、これを幅 50 mm 、長さ 480 mm 、厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔 1.40 g の両面に塗布し、乾燥後、カレンダープレス加工を施して、厚さ 90μ

m、密度2.4の正極材層を含む正極を得た。正極の総重量は11.23gであった。

【0026】セパレータには、幅52mm、長さ540mm、厚さ30 μ mのポリエチレン微多孔膜（重量0.84g）を2枚用い、両極の短絡を防ぎながら巻合し、巻合中に幅3mm、長さ60mm、厚さ50 μ mの銅片の負極接続導体（重量0.08g）を負極に接触するように、さらに同じ寸法のアルミ片の正極接続導体（重量0.02g）を正極に接触するように巻き込んで、巻体の片側に負極接続導体が、そして反対方向には正極接続導体が突出するようにして、中心に直径2mmの空孔を有する直径17.4mm、長さ52mmの円筒状巻電池体を得た。この円筒状巻電池体の総重量は、20.03gであった。

【0027】これを直径18mm、長さ67mm、肉厚0.25mmの有底ステンレス容器（重量8.90g）に負極接続導体を下になるように入れ、負極接続導体を缶底の溶接し、電解液4.00gを注入した後、正極接続導体を蓋（重量2.50g）に溶接し、正極と負極が短絡しないように缶をかしめて密閉し、直径18mm、長さ65mmの円筒状電池を得た。この円筒状電池の総重量は、35.43gであった。なお、電解液はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒（体積比1:1）に六フッ化リン酸リチウムを濃度が1mol/lとなるように添加したものをを用いた。

【0028】電流密度2mA/cm²で、2.5V～

4.2Vの電圧範囲で充放電を行い、初期容量値として、1090mAh/gが得られた。

【0029】

【比較例1】平均粒径7 μ mの天然炭素粉末100gにPVDF10g、NMPを加えて、ペーストを作製し、これを巾50mm、長さ520mm、厚さ20 μ mの銅箔（重量4.29g）に塗布乾燥し、カレンダープレス加工を施して、両面に塗膜の厚さ100 μ m、密度1.2の負極材層を含む負極を得た。この負極の総重量は、

9.91gであった。

【0030】負極以外には、実施例と同じものを用い、実施例と同様にして、中心に2mmの空孔を有する直径17.4mm、長さ52mmの円筒状巻電池体を得た。この円筒状巻電池体の総重量は23.46gであった。

【0031】ステンレス容器への装填や電解液の注入も実施例と同様にして行い、直径18mm、長さ65mmの円筒状電池を得た。この円筒状電池の総重量は38.86gであった。

【0032】

【発明の効果】以上、述べたように、本発明では、金属からなる導電膜部を高分子膜からなる支持体膜部に積層して負極集電体を形成することにより、導電膜部を薄くできるため負極集電体を軽量化することができ、電池を軽量化できる。さらに負極集電体に可撓性を付与することができ、素電池体及び電池が折曲げや引張り等の変形に対して強くなる。